

熱力学の法則

1) エンタルピーの定義: $H = U + PV$

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V, \quad \Delta U = \Delta Q - \Delta W$$

(第一法則)

$$\Delta H = \Delta Q - \Delta W + P\Delta V = \Delta Q - \Delta W'$$

2) エントロピー: $S \quad dS = dQ/T$ (可逆過程)

水の蒸発の $\Delta H_{\text{vap}} = 40.7 \text{ kJmol}^{-1}$ で
 $T = 373 \text{ °K}$ であるから

U: エネルギー
 P: 圧力
 V: 体積
 Q: 熱
 W: 仕事

蒸気になるときの
 エンタルピー変化

$$\Delta S_{\text{vap}} = 109.1 \text{ JK}^{-1}$$

$$1\text{N} = 1 \text{ Kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$$

$$[\text{N} \cdot \text{m}] = [\text{J}]$$

3) ギブスの自由エネルギー: $G = H - TS$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{ (等温条件)}$$

$$0.24 \text{ cal} = 1\text{J} = 1 \text{ Kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$$

$$1/2 \cdot mv^2 = 1/2 \cdot (2 \text{ kg}) \cdot (1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})^2 = 1 \text{ Kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} = 1\text{Nm}$$

質量 2 kg が $1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ の速さで動いているものの
 運動エネルギーに 1J が対応

化学ポテンシャル

化学ポテンシャル

(部分モル自由エネルギー)

out	in
A_0	A_i

$$\mu_0 = \mu^\circ + RT \cdot \ln A_0$$

$$\mu_i = \mu^\circ + RT \cdot \ln A_i$$

$$\Delta\mu = \mu_i - \mu_0 = RT \cdot \ln(A_0/A_i)$$

T: Kelvin 温度

R: ガス定数 ($2 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

電気ポテンシャル

電気ポテンシャル---電荷を分子がもってい
 れば電位ができる

out	in
A_0^+	A_i^+
V_0	V_i

$$G_0 = zFV_0 + G^\circ$$

$$G_i = zFV_i + G^\circ$$

$$\Delta G = G_0 - G_i = zF(V_0 - V_i)$$

V: 電位

F: ファラデー定数 ($2.3 \times 10^4 \text{ cal} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)
 ($96500 \text{ クーロン} \cdot \text{mol}^{-1}$)

z: 電荷数

電荷をもった物質の濃度差の持つエネルギー

$$\Delta\mu_A^z = \Delta\mu + \Delta G = RT \cdot \ln(A_0/A_i) + zF(V_0 - V_i)$$

$V_0 = 0 \text{ mV}$ とすると

$$\Delta\mu_A^z = -zF \cdot V_i + RT \cdot \ln(A_0/A_i)$$

ここで平衡時を考えると $\Delta\mu_A^z = 0$

$$zF \cdot V_i = RT \cdot \ln(A_0/A_i)$$

$$V_i = RT/zF \cdot \ln(A_0/A_i) \text{ -----ネルンストの式}$$

$V_0 = 0 \text{ mV}$ としたときの平衡時の電気化学ポテンシャル

熱力学の単位と定数

Gas constant (R)

$$R = Nk_B \quad R = 1.9872 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$R = 8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad R = 0.08206 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Avogadro's number (N)

$$N = 6.0221 \times 10^{23} \text{ molecules} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Coulomb (C)

$$1 \text{ C} = 6.241 \times 10^{18} \text{ electron charges}$$

Faraday (F)

$$1 \text{ F} = N \text{ electron charges}$$

$$1 \text{ F} = 96,494 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} = 96,494 \text{ J} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Kelvin temperature scale (K)

$$0 \text{ K} = \text{absolute zero} \quad 273.15 \text{ K} = 0^\circ\text{C}$$

平衡電位を求める

$$RT/zF = \frac{\text{ジュール}}{\text{mol} \cdot \text{K}^\circ} \text{ K}^\circ = \text{ボルト}$$

$$(z) \frac{\text{ジュール}}{\text{ボルト} \cdot \text{mol}}$$

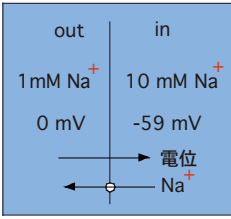
$$\text{平衡電位} (\Delta\psi) = RT/zF \cdot \ln(A_0/A_i)$$

$$= \frac{8.314 \times 298}{1 \times 96500} \times 2.303 \cdot \log(A_0/A_i)$$

$$= 0.059 \cdot \log(A_0/A_i) \text{ ---volt}$$

平衡膜電位の実際例

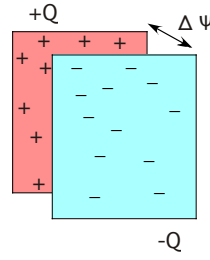
平衡電位 ($\Delta \Psi$) = $0.059 \cdot \log(1/10)$
 = -59 mV ---拡散電位



1 $\Delta \text{pH} = -59 \text{ mV}$

釣り合った状態 (平衡電位)

どのくらいのイオンが動くか?



$C = Q / \Delta \Psi$

Q: 電気量[C]

C: 電気容量[F] ⇨ ファラド

$\Delta \Psi$: 電位[V]

1 [F]とは1 [C]の電荷を蓄えたときの電位差が1[V]になる量

1 [C]= 2つの等しい量の電荷を1m離して置いたときに $9 \times 10^9 \text{ N}$ の力を及ぼしあう状態

1 [V]= 1[C]の電荷をBからAまで移動させるのに1[J]の仕事が必要とする電位差

Joule (J)

1 J = $1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$

1 J = $1 \text{ C} \cdot \text{V}$ (coulomb volt)

∴ [J] = [V] · [C]

1 J = $1 \text{ N} \cdot \text{m}$ (newton meter)

神経軸索の電気容量

$C = 1 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ -----神経軸索の電気容量

1 mVの電位差を作るためには

$Q = C \cdot \Delta \Psi$

= $1 \times 10^{-6} \times 10^{-3}$

= 10^{-9} クーロン/cm²

1 価のイオン 1 モル = 96500クーロン $\approx 10^5$ であるから

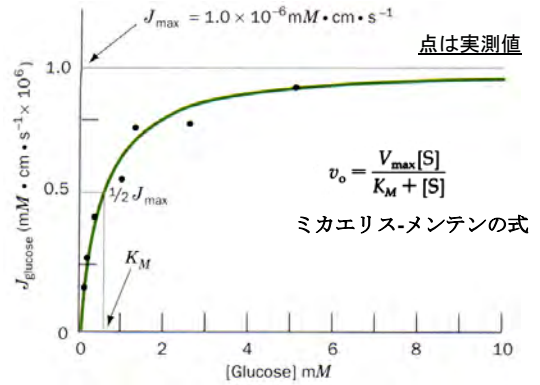
$Q = 10^{-9}$ クーロン/cm² ⇨ 10^{-14} モル/cm²

∴ = 6×10^9 イオン/cm²

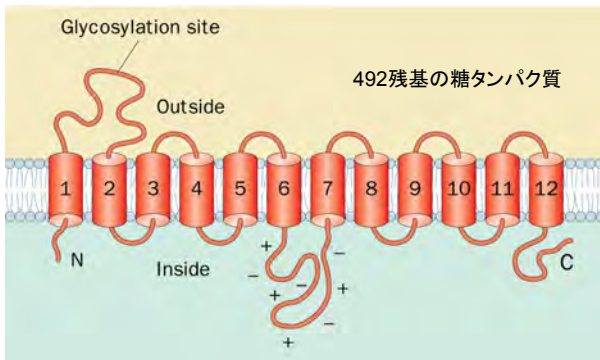
= 60 イオン/ μm^2

非常に少ないイオンの移動で電位は形成される。巨視的にはイオン濃度の変化はほとんどない。

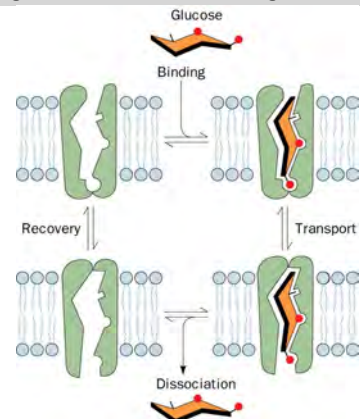
ヒト赤血球へのグルコース流入量と外部グルコース濃度の関係



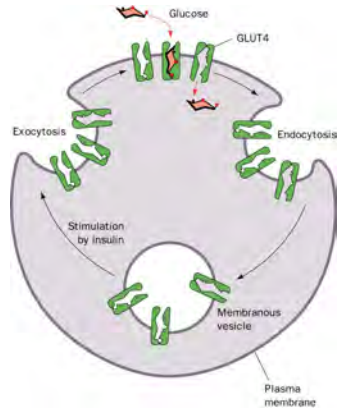
Predicted secondary structure and membrane orientation of the glucose transporter.



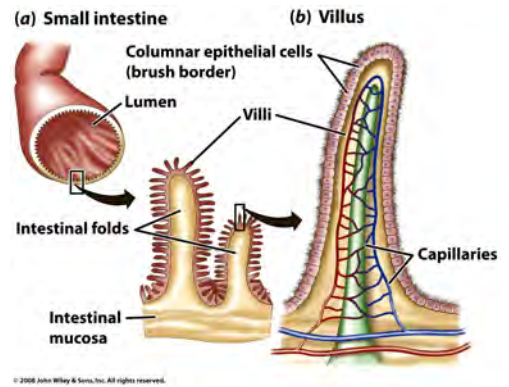
Alternating conformation model for glucose transport



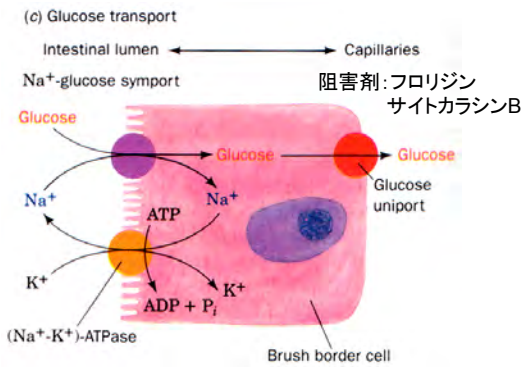
Regulation of glucose uptake in muscle and fat cells.



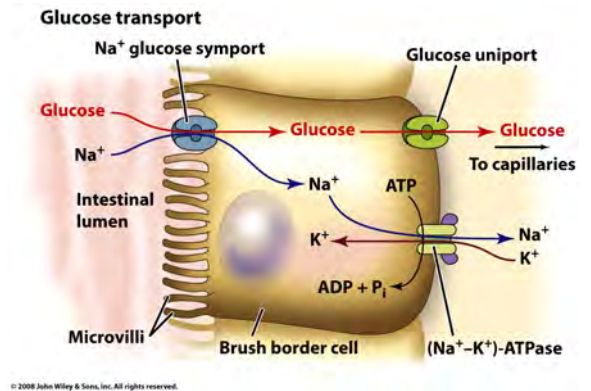
小腸上皮のグルコース輸送(1)



小腸上皮のグルコース輸送(2)



小腸上皮のグルコース輸送(2)

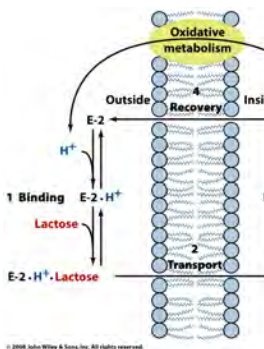


ラクトースパミアーゼ

R. Kabackの観察

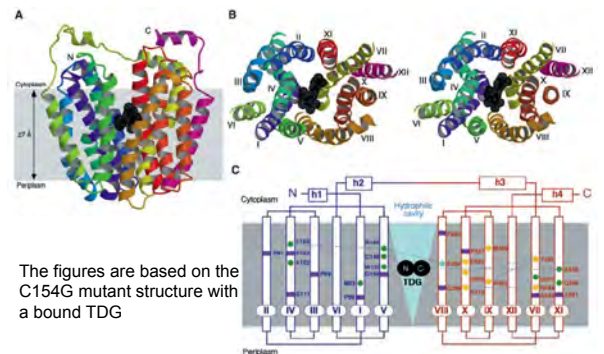
- 1) 乳酸添加で輸送上昇・シアンで阻害
- 2) ジニトロフェノールで輸送阻害
- 3) 競合阻害剤のダンシルアミノエチル

β-チオガラクトシドのプロトン濃度勾配依存的な結合



プロトンとラクトースを共輸送する

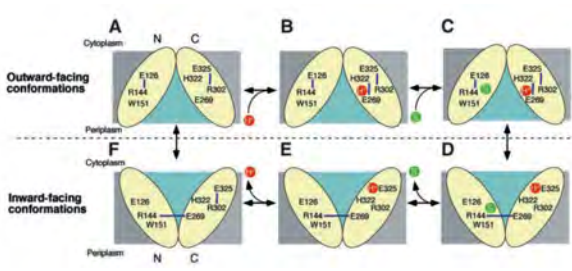
ラクトース輸送体LacYの構造



The figures are based on the C154G mutant structure with a bound TDG

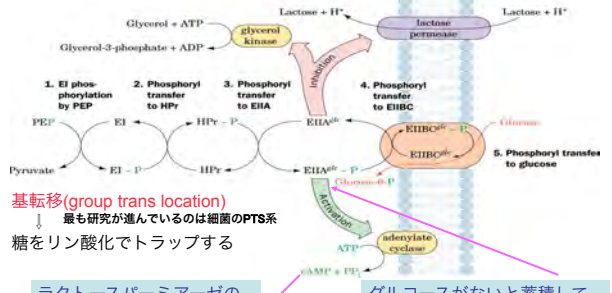
Science (2003) vol. 301, p. 610-

ラクトース輸送の仮想スキーム



Transport of glucose by the PEP-dependent phosphotransferase system (PTS).

グルコース輸送とリン酸化を同時に行う効率的な系



基転移(group trans location)
↓
最も研究が進んでいるのは細菌のPTS系
糖をリン酸化でトラップする

ラクトースパーミアゼの転写を活性化

グルコースがないと蓄積して
アデニル酸シクラーゼを活性化
ル